

Ethylene oligomerizing catalyst coated with solid hydrocarbon compound and its prepn

Publication number: CN1361093

Publication date: 2002-07-31

Inventor: FANG YIQUN (CN); LIU YUANXIA (CN); HU YOULIANG (CN)

Applicant: INST OF CHEMISTRY ACADEMIA SIN (CN)

Classification:


- **international:** C07C2/08; C07C2/00; (IPC1-7): C07C2/08

- **European:**

Application number: CN20001035899 20001227

Priority number(s): CN20001035899 20001227

Also published as:

 CN11 63456C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1361093

The present invention is one kind of ethylene oligomerizing catalyst comprising ethylene oligomerizing catalyst and catalyst coating solid hydrocarbon compound with melting point of 30-300 deg.c. The present invention also provides the preparation of the said catalyst. The catalyst of the present invention is stable in air, has less influence of water and oxygen and will not burn in despite of its aluminium triethide contained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00135899.5

[43] 公开日 2002 年 7 月 31 日

[11] 公开号 CN 1361093A

[22] 申请日 2000. 12. 27 [21] 申请号 00135899. 5
[71] 申请人 中国科学院化学研究所
地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号
[72] 发明人 方义群 刘元霞 胡友良

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限公司
代理人 胡文宇

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种固态烃类化合物包裹的乙烯齐聚催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种乙烯齐聚催化剂, 该催化剂由乙烯齐聚催化剂和包裹在该催化剂上的固态的烃类化合物组成, 这种固态烃类化合物的熔点范围在 30 ~ 300℃。本发明还提供了这种催化剂的制备方法。本发明的催化剂在空气中比较稳定, 不易受水和氧的影响。也不会因含有三乙基铝而起火燃烧。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

5 1. 一种乙烯齐聚催化剂, 该催化剂由乙烯齐聚催化剂和包裹在该催化剂上的固态的烃类化合物组成, 这种固态烃类化合物的熔点范围在 30-300℃。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其中, 所述的固态烃类化合物是石蜡。

10 3. 一种制备权利要求 1 所述的固态烃类化合物包裹的乙烯齐聚催化剂的方法, 包括以下步骤:

(1) 制备乙烯齐聚催化剂;

(2) 将制备出的乙烯齐聚催化剂与固态烃类化合物进行包埋处理, 其中固态烃类化合物与乙烯齐聚催化剂的重量比为 100:1-1:200, 反应温度为 60-150℃, 反应时间为 15 分钟-2 小时;

15 4. 按照权利要求 3 所述的方法, 其中, 固态烃类化合物与乙烯齐聚催化剂的重量比为 75:1-1:20。

5. 按照权利要求 3 所述的方法, 其中, 包埋时的反应温度是 75-100℃, 反应时间为 30 分钟-1 小时。

20 6. 按照权利要求 3 所述的方法, 其中, 在进行包埋处理前, 先将固态烃类化合物进行脱水处理。

7. 按照权利要求 6 所述的方法, 其中, 所述的脱水处理是在 50-150℃下抽真空进行的, 时间为 4—48 小时。

25 8. 按照权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述的脱水处理是在 70-100℃下抽真空进行的, 时间为 20—30 小时。

5

一种固态烃类化合物包裹的乙烯齐聚 催化剂及其制备方法

本发明涉及一种固态烃类化合物包裹的乙烯齐聚催化剂及其制备方法。

10

目前有关铬系催化剂催化乙烯齐聚的反应及其工艺研究已经有许多报道，US 5,331,104 的齐聚催化剂体系中过渡金属化合物是吡啶铬，而 JP08,239,328 是二乙基己酸铬($\text{Cr}(\text{EH})_3$)，他们是将 2,5-二甲基吡咯(2,5-DMP)、四氯化锆(GeCl_4)、三乙基铝(TEA)和 $\text{Cr}(\text{EH})_3$ ，未预混合直接加入齐聚反应器中，US 5,523,507 是将上述各组份先进行预混合，然后

15

再加入齐聚反应器中进行乙烯齐聚反应。但是这些反应体系在常温下均为液相，极易受空气中的水和氧的影响而失效，而且在空气中会因有三乙基铝(TEA)而起火燃烧。

20

本发明的目的是克服背景技术中的催化体系易受空气中水和氧的影响的缺点，通过采用一种惰性物质包裹催化体系的方法，使得催化剂在空气中较稳定，受水和氧的影响较小，也不会因含有三乙基铝而起火燃烧。

本发明中所涉及的情性包裹物是固态的烃类化合物，熔点范围在 30-300℃，烷烃可以是单一的烃类，也可混合烃，常用的是熔点在 50-150℃的烃类化合物，最常用的是 50-80℃的石蜡。

25

本发明中所涉及的情性包裹物的包埋方法可以适用于任何一种烯烃齐聚或聚合的催化剂，乙烯聚合或齐聚，丙烯聚合或齐聚，常用于乙烯齐聚。这些催化剂的制备是现有技术中已知的，如下所述。

30

金属铬的化合物根据 US 5,523,507 中报道，可以是有机或无机铬的化合物。铬的氧化态是 0-6，通常的形式是 CrX_n ，X 可以相同，也可以不同，n 是 1-6 的整数，每个有机基团的碳原子数是 1-20，可以从烷基、烷氧基、酯基、酮基、或者是氨基，有机的基团可以是直链，也可

以是支链，可以是芳香基、脂肪基、或者环基，也可以是混合基团。常用铬的二价和三价化合物，更常用的是三价铬化合物，二氯乙基己酸铬，二氧乙基己酸铬，月桂酸铬， β -二酮铬，吡啶铬，二乙基己酸铬，最常用二乙基己酸铬 ($\text{Cr}(\text{EH})_3$)。

- 5 铝的化合物的通式有 $\text{AlR}_3, \text{AlR}_2\text{X}, \text{AlRX}_2, \text{AlR}_2\text{OR}, \text{AlRXOR}, \text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$, R 是烷基基团，X 是卤素原子。通常用三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、乙基乙氧基氯化铝，齐聚中常用三烷基铝、最常用三乙基铝。

- 含氮化合物有吡咯及其衍生物、吡啶及其衍生物，常用吡咯化合物，二乙基吡咯，四氢吡咯，2, 5-二甲基吡咯，2, 4-二甲基-3-乙基吡咯，
10 最常用 2, 5-二甲基吡咯。

卤素化合物可以增加催化体系的活性和选择性，也可以增加产物的选择性。卤素有氟、氯、溴、碘。通常是氯，卤素化合物的形式是 R_mX_n , R 可以是有机或无机基，X 为卤素。 $m+n$ 大于 0。R 为无机基团时，常为铝、硅、锗、锡、铅等，最常用四氯化锗。

- 15 该催化体系易于在不饱和碳氢化合物中进行，可以用芳香烃或脂肪烃，可以为气相、液相、固相，常用甲苯、苯、苯乙烯等芳香烃或乙烯、1-己烯、1, 3-丁二烯等烯烃，最常用甲苯。

- 本发明提供了一种乙烯齐聚催化剂，该催化剂由乙烯齐聚催化剂和包裹在该催化剂上的固态的烃类化合物组成，这种固态烃类化合物的熔点范围在 30-300℃。

在本发明的催化剂中，所述的固态烃类化合物最好是石蜡。

本发明中所涉及的催化剂包裹温度能够在 40-300℃, 通常在 50-150℃, 最好是 50-80℃。

本发明的催化剂制备方法顺序如下：

- 25 1. 制备烯烃齐聚催化剂；
2. 将固态烃类化合物与配制好的铬系催化剂进行包埋，其中固态烃类化合物与烷基铝的重量比为 200:1-1:100, 最好是 150:1-1:10, 将催化剂与固态烃类化合物在常压下进行包埋，制得固态烃类化合物包裹的铬系-烷基铝烯烃齐聚催化剂。反应温度为 60-150℃, 最好是 75-100℃, 反应时间为
30 15 分钟-2 小时, 最好是 30 分钟-1 小时。

3. 上述的固态烃类化合物最好先进行脱水处理, 可以用抽真空、加热、化学方法或其他方法。常用加热抽真空的方法, 温度 50-150℃, 最好是 70-100℃。处理时间可以有很大的变化范围, 通常为 4—48 小时, 最好为 20—30 小时。

5 在本发明的方法中, 所述的固态烃类化合物最好是石蜡。

本发明所制备的催化剂有如下的特点:

- 1、 本发明用固态烃类化合物包裹的催化剂可以在空气中进行操作使用, 不易受水的影响, 而且可以放置在空气中保存;
- 2、 本发明催化剂活性较高, 选择性好, 1—己烯选择性高达 97.9%;
- 10 3、 本发明催化剂的 1—己烯产率可达到 94.41%;
- 4、 本发明所采用的助催化剂是相对价格低廉的烷基铝。

按本发明的方法制备催化剂及将所制催化剂用于乙烯齐聚所得结果列于表一。

15 表一: 催化剂制备和齐聚催化结果

实 施 例	mg 铬 (原子)	活性 10 ⁵ g 产物/ mol 铬/hr	重量 百分比 液相	重量 百分比 固相	液相产物分布重量百分比			
					C ₆	1-C ₆	C ₈	C ₁₀₊
1	5.63	2.76	99.33	0.66	97.08	97.91	1.39	1.53
2	5.63	1.80	98.24	1.76	95.14	92.70	1.54	3.32
3	4.11	2.42	99.38	0.62	94.58	95.70	3.41	2.01
4	4.11	2.35	99.55	0.45	96.87	97.91	2.39	0.74
5	5.88	1.22	98.17	1.83	94.76	89.62	2.21	3.03
6	5.35	1.39	94.92	5.08	98.60	95.25	0.69	0.71
7	5.35	1.12	94.33	5.67	93.65	91.22	2.88	3.47
8	2.85	6.82	99.76	0.24	98.13	96.90	1.01	0.86
9	2.85	5.96	99.88	0.12	36.56	88.93	1.30	62.14
10	5.43	1.85	99.69	0.31	85.20	87.40	6.58	8.22

注: 催化剂体系是 Cr(EH)₃+TEA+2,5-DMP+GeCl₄ 摩尔比是: 1/3/15/2

实 施 例

实施例一：

载体处理：石蜡在 80℃抽真空 24 小时在干燥氮气下备用。

- 5 催化剂制备：取上述石蜡载体 40 克放入 100ml 圆底两口烧瓶中，抽真空置换干燥 N_2 保护。取 0.22g $Cr(EH)_3$ （溶解在甲苯溶液中）和 0.13ml 的 2,5-DMP，加入 0.1ml 的 $GeCl_4$ ，1.9M 的 TEA（溶解在甲苯溶液中）3.4ml，产物抽真空除去甲苯溶剂。将所制得的催化剂在 60℃加入石蜡中，搅拌冷却至室温，称重 42.234g。 $Cr(g) / 石蜡(g)$ 为 $2.2 \times 10^{-4} g/g$ 。

- 10 乙烯齐聚：取上述载体催化剂 10g 加入 0.2 升反应釜中，抽真空 5 小时，在常温常压下将 40ml 壬烷溶剂加入反应釜，升温至 80℃，注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa，反应 30min 后降温。共得液相产物 14.896g，固相产物 0.034g。

实施例二：

- 15 乙烯齐聚：取实施例一中的载体催化剂 10g 放置 24 小时后加入 0.2 升反应釜中，抽真空 5 小时，在常温常压下将 40ml 壬烷溶剂加入反应釜，升温至 80℃，注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa，反应 30min 后降温。共得液相产物 9.57g，固相产物 0.17g。

实施例三：

- 20 催化剂制备：取上述石蜡载体 100 克放入 100ml 圆底两口烧瓶中，抽真空置换干燥 N_2 保护。如实施例一中的加料次序加入石蜡中，称重 102.234g。 $Cr(g) / 石蜡(g)$ 为 $8.8 \times 10^{-5} g/g$ 。

- 25 乙烯齐聚：取上述载体催化剂 20g 加入 0.2 升反应釜中，抽真空 5 小时，在常温常压下将 40ml 壬烷溶剂加入反应釜，升温至 80℃，注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa，反应 30min 后降温。共得液相产物 9.56g，固相产物 0.06g。

实施例四：

- 30 乙烯齐聚：取实施例三中的载体催化剂 20g 放置 24 小时后加入 0.2 升反应釜中，抽真空 5 小时，在常温常压下将 20ml 壬烷溶剂加入反应釜，升温至 80℃，注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa，反应 80min 后降温。共得液相产物 24.65g，固相产物 0.11g。

实施例五:

催化剂制备: 取上述石蜡载体 100 克放入 100ml 圆底两口烧瓶中, 抽真空置换干燥 N_2 保护。如实施例一中的加料次序将所制得的催化剂取 0.11g 在 60℃ 加入石蜡中, 搅拌冷却至室温, 称重 101.167g。Cr(g) / 石蜡(g) 为 4.4×10^{-5} g/g。

乙烯齐聚: 取上述载体催化剂 50g 加入 0.2 升反应釜中, 抽真空 5 小时, 升温至 80℃, 注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa, 反应 30min 后降温。共得液相产物 6.77g, 固相产物 0.13g。

实施例六:

催化剂制备: 取上述石蜡载体 20 克放入 100ml 圆底两口烧瓶中, 抽真空置换干燥 N_2 保护。如实施例一中的加料次序所制得的催化剂在 60℃ 加入石蜡中, 搅拌冷却至室温, 称重 22.234g。Cr(g) / 石蜡(g) 为 4.4×10^{-4} g/g。

乙烯齐聚: 取上述载体催化剂 5g 加入 0.2 升反应釜中, 抽真空 5 小时, 在常温常压下将 40ml 壬烷溶剂加入反应釜, 升温至 80℃, 注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa, 反应 30min 后降温。共得液相产物 6.79g, 固相产物 0.36g。

实施例七:

乙烯齐聚: 取实施例六中的载体催化剂 5g 放置 24 小时后加入 0.2 升反应釜中, 抽真空 5 小时, 在常温常压下将 40ml 壬烷溶剂加入反应釜, 升温至 80℃, 注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa, 反应 30min 后降温。共得液相产物 5.43g, 固相产物 0.33g。

比较例一:

催化剂制备: 取 0.22gCr(EH)₃ (溶解在甲苯溶液中) 和 0.13ml 的 2,5-DMP, 加入 0.1ml 的 $GeCl_4$, 1.9M 的 TEA (溶解在甲苯溶液中) 3.4ml, 出现褐色、黄褐色溶液及固体, 真空移走溶剂, 15ml 壬烷提取、过滤, 用壬烷稀释至 25ml。

烯烃聚合: 将 0.2 升反应釜在 40℃ 加热抽真空 4 小时, 在常温常压下依次加入 40ml 壬烷、3ml 上述催化剂, 升温至 80℃, 注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa, 反应 30min 后降温。共得液相产物 18.65g,

固相产物 0.04g。

比较例二：

催化剂制备如比较实例一。

- 5 烯烃聚合：将 0.2 升反应釜在 40℃加热抽真空 4 小时，在常温常压下依次加入 40ml 壬烷、3ml 实施例一中放置 24h 的催化剂，升温至 80℃,注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa,反应 60min 后降温。共得液相产物 32.644g,固相产物 0.04g。

比较例三：

催化剂制备如比较实例一。

- 10 烯烃聚合：将 0.2 升反应釜在 40℃加热抽真空 4 小时，在常温常压下依次加入 40ml 壬烷、6ml 催化剂，升温至 80℃,注入乙烯进行聚合反应。乙烯压力为 2.68MPa,反应 30min 后降温。共得液相产物 6.48g,固相产物 0.04g。